## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

## (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



## A COLON ANNACON NA COLONDA CARNA BARNA BARNA BARNA BARNA LA AN BARNA BARNA BARNA BARNA BARNA BARNA BARNA BARNA

## (43) Date de la publication internationale 1 avril 2004 (01.04.2004)

## PCT

## (10) Numéro de publication internationale WO 2004/027098 A1

- (51) Classification internationale des brevets7: C21D 1/613
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/000053

- (22) Date de dépôt international: 9 janvier 2003 (09.01.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

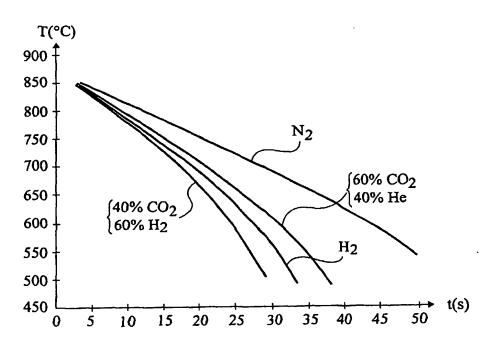
- (30) Données relatives à la priorité : 02/11680 20 septembre 2002 (20.09.2002) FF
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris

Cedex 07 (FR). ETUDES ET CONSTRUCTIONS MECANIQUES [FR/FR]; 46, rue Jean Vaujany, F-38100 Grenoble (FR).

- (71) Déposant (pour US seulement): LEFEVRE, Linda [FR/FR]; 12-14, rue Sainte-Famille, F-78000 Versailles (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DOMER-GUE, Didier [FR/FR]; 13, rue de la Sablière, F-91120 Palaiseau (FR). CHAFFOTTE, Florent [FR/FR]; 109, rue Pierre Semard, F-92320 Chatillon (FR). GOLDSTEINAS, Aymeric [FR/FR]; 65, allée des Lauriers, F-38340 Voreppe (FR). PELISSIER, Laurent [FR/FR]; Le Roulet, F-38430 Saint Jean de Moirans (FR).
- (74) Mandataires: MELLUL-BENDELAC, Sylvie etc.; L'Air Liquide, S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title: RAPID COOLING METHOD FOR PARTS BY CONVECTIVE AND RADIATIVE TRANSFER
- (54) Titre: PROCEDE DE REFROIDISSEMENT RAPIDE DE PIECES PAR TRANSFERT CONVECTIF ET RADIATIF



(57) Abstract: A rapid cooling method for metal parts, using a pressurized cooling gas, characterized in that the cooling gas comprises one (or several) principal gas(es) absorbing infra-red radiation, selected in such a way as to improve thermal transfer to the part by combining radiative and convective transfer phenonena in order to optimize the convective transfer coefficient.

[Suite sur la page suivante]



WO 2004/027098 A1

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  $SK,\,SL,\,TJ,\,TM,\,TN,\,TR,\,TT,\,TZ,\,UA,\,UG,\,US,\,UZ,\,VC,$ VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

### Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé: Un procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, se caractérisant en ce que le gaz de refroidissement comprend un (ou plusieurs) gaz principal absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif.

10

15

20

25

30

35

1

PROCEDE DE REFROIDISSEMENT RAPIDE DE PIECES PAR TRANSFERT CONVECTIF ET RADIATIF

façon générale La présente invention vise de thermique des métaux et plus particulièrement traitement l'opération de trempe gazeuse de pièces en acier ayant subi au préalable un traitement thermique (tel chauffage avant trempe, (tel cémentation, thermochimique revenu) ou carbonitruration). De telles trempes gazeuses sont généralement réalisées en faisant circuler un gaz sous pression en circuit fermé entre une charge et un circuit de refroidissement. Pour les installations de trempe au gaz des raisons pratiques, fonctionnent généralement sous des pressions comprises entre quatre et vingt fois la pression atmosphérique (4 à 20 bars ou 4000 à 20000 hectopascals). Pour désigner la pression, utilisera dans la présente description comme unité le bar, étant entendu qu'un bar est égal à 1000 hPa.

La figure 1 représente de façon très schématique un exemple d'installation de trempe gazeuse. Cette installation 1 contient une charge 2 à refroidir disposée dans une enceinte étanche 3. La charge est typiquement entourée de plaques de déflection 4 pour guider la circulation de gaz. Une entrée de 5 permet d'introduire sous pression un mélange gazeux souhaité étant entendu que l'on peut par exemple introduire les gaz de refroidissement sous forme d'un mélange pré-formé ou que l'on peut prévoir plusieurs entrées de gaz distinctes pour introduire séparément divers gaz de refroidissement. Il est couramment prévu un accès de mise sous vide de l'enceinte (non représenté). Une turbine 6 actionnée par un moteur 7 permet d'assurer la circulation des gaz, par exemple en passant d'un circuit de refroidissement 9 vers la charge à refroidir 2. Le circuit de refroidissement 9 est couramment constitué de tuyaux dans lesquels circule un fluide de refroidissement.

L'installation de la figure 1 n'a été représentée qu'à titre d'exemple de l'une de nombreuses structures possibles et existantes pour assurer la circulation d'un gaz de

10

15

20

25

30

2

refroidissement dans une enceinte. De façon classique, la pression est de l'ordre de 4 à 20 bars pendant la phase de refroidissement. De nombreuses variantes sont possibles, quant à la disposition de la charge, au sens de circulation des gaz et au mode de mise en circulation de ces gaz.

Pour des raisons pratiques, le gaz le plus couramment utilisé pour assurer le refroidissement est l'azote étant donné qu'il s'agit d'un gaz inerte et peu coûteux. En outre, sa densité est bien adaptée à des installations simples à soufflantes ou turbines et son coefficient de transfert thermique est suffisamment satisfaisant. En effet, il est connu, dans les systèmes de trempe gazeuse, que la descente en température doit être la plus rapide possible pour que la transformation de l'acier se fasse de façon satisfaisante de la phase austénitique à la phase martensitique sans passer par des phases perlitique et/ou bainitique.

dans certains on s'apercoit que Toutefois, critiques, les installations de trempe à l'azote ne permettent d'obtenir une vitesse de décroissance en température suffisante. On a donc essayé des trempes à l'hydrogène ou à l'hélium. Un inconvénient de l'utilisation de ces gaz est que les installations existantes, dimensionnées pour la trempe sous azote, en particulier en ce qui concerne la puissance de ventilation, ne sont pas optimisées pour l'utilisation de gaz de densité sensiblement différente. En outre, l'hélium est un gaz sensiblement plus coûteux que l'azote, tandis que l'hydrogène présente des risques d'inflammabilité et son utilisation nécessite de prendre des précautions particulières.

Il faut d'ailleurs souligner que toutes ces approches antérieures (telles celles recommandant l'utilisation d'hydrogène ou d'hélium) étaient basées sur une recherche d'amélioration du seul transfert convectif au sein de la chambre de traitement.

Pour illustrer l'art antérieur, on peut également citer 1'approche particulière du document EP-1 050 592, qui prévoit

10

15

20

25

30

35

3

la présence de gaz tels CO<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> dans le gaz de trempe, mais en ne notant pas d'amélioration supplémentaire dans l'efficacité de trempe par rapport aux mélanges inertes déjà pratiqués, l'utilité de leur présence étant surtout liée d'après le document à deux aspects, d'une part l'obtention simultanée d'effets thermochimiques (oxydation, nitruration etc....) ce que l'on conçoit et d'autre part l'intégration physique facilité dans un procédé global de traitement thermique (ex : dans un procédé de cémentation) puisque la trempe en aval peut alors utiliser les même gaz que le traitement proprement dit situé en amont.

Toujours dans le domaine du  $CO_2$ , on pourra également se reporter aux deux documents suivants où lorsque  $CO_2$  est évoqué dans des opérations de trempe c'est dans une toute autre application (par exemple en plasturgie comme dans le document WO 00/07790) ou encore sous forme liquide comme dans le document WO 97/15420.

Dans ce contexte , un des objets de la présente invention est de prévoir une installation de trempe utilisant un gaz de refroidissement thermiquement plus efficace que l'azote mais qui soit peu coûteux et simple à utiliser, permettant d'assurer le refroidissement des matériaux les plus exigeants.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un procédé de refroidissement utilisant un gaz compatible avec les installations existantes fonctionnant actuellement à l'azote (et donc ne nécessitant aucune modification significative d'installation).

Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit, dans un procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, l'utilisation d'un gaz de refroidissement qui comprend un ou plusieurs gaz absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi(s) de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à améliorer

10

25

30

4

le coefficient de transfert convectif par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote.

On conçoit que la notion d' « amélioration par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote » doit s'entendre selon l'invention comme comparant des conditions identiques de pression, température ou encore installation de trempe.

Le procédé selon l'invention pourra par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- le gaz de refroidissement comprend également un gaz additif choisi parmi l'hélium, l'hydrogène ou leurs mélanges.
- le gaz de refroidissement comprend en outre un 15 gaz complémentaire.
  - la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote.
- 20 la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement.
  - l'opération de refroidissement est menée au sein d'une enceinte où sont disposées les pièces à traiter, munie d'un système d'agitation de gaz, et la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit adaptée audit système d'agitation de l'enceinte, sans qu'il soit nécessaire d'y apporter des modifications significatives.
- la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à ce qu'il puisse se produire,
   durant la phase de refroidissement des pièces, des

20

25

30

35

5

réactions chimiques endothermiques entre le ou un des gaz absorbant et un autre des constituants du gaz de refroidissement.

- ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est le 5  $\mbox{CO}_2$  .
  - ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est choisi dans le groupe formé des hydrocarbures saturés ou insaturés, de CO,  $\rm H_2O$ ,  $\rm NH_3$ , NO,  $\rm N_2O$ , NO $_2$  et leurs mélanges.
- la teneur en gaz absorbant dans le gaz de 10 refroidissement est comprise entre 5 et 100%, de préférence entre 20 et 80%.
  - le gaz de refroidissement est un mélange binaire  ${\rm CO_2}$  He, dont la teneur en  ${\rm CO_2}$  est comprise entre 30 et 80 %.
  - le gaz de refroidissement est un mélange binaire  $CO_2$   $H_2$ , dont la teneur en  $CO_2$  est comprise entre 30 et 60 %.
    - on effectue une opération de recyclage du gaz de refroidissement après usage, apte à re-comprimer le gaz avant une utilisation ultérieure, et le cas échéant également à séparer et/ou épurer pour ainsi récupérer tout ou partie des constituants du gaz de refroidissement.

L'invention concerne également l'utilisation dans une installation de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, installation optimisée pour un fonctionnement sous azote, d'un gaz de refroidissement comprenant de 20 à 80% d'un gaz absorbant le rayonnement infra-rouge et de 80 à 20% d'hydrogène ou d'hélium ou de leurs mélanges, la composition du gaz de refroidissement étant ajustée pour qu'il ne soit pas nécessaire d'apporter de modifications significatives à l'installation.

Comme on l'aura compris les notions selon l'invention de « choix » du ou des gaz absorbant, ou encore d' « ajustement » pour atteindre des propriétés souhaitées de coefficient de transfert, ou de densité ou encore de caractère endothermique, doit s'entendre comme concernant la nature des constituants du mélange et/ou leur teneur dans ce mélange.

15

20

25

30

35

C'est donc le mérite de la présente invention de s'être démarquée de l'approche traditionnelle de l'art antérieur d'amélioration simple des conditions de transfert convectif, pour se rendre compte que la part du transfert radiatif dans le transfert thermique global est située entre environ 7 et 10% (dans la gamme allant de 400 à 1050 °C), donc très significative, et qu'il était donc tout à fait avantageux de s'intéresser à cet aspect du transfert pour le prendre en compte et l'exploiter.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

- la figure 1, décrite précédemment, représente un exemple d'installation de trempe au gaz ;
- les figures 2A et 2B représentent le coefficient de transfert thermique convectif de différents mélanges de gaz à diverses pressions, dans le cas d'un fluide en écoulement parallèle entre des cylindres; et
- la figure 3 représente des courbes de variation de température en fonction du temps pour divers gaz de trempe utilisés dans les mêmes conditions.

Selon la présente invention, on propose d'utiliser comme gaz de trempe un gaz absorbant le rayonnement infra-rouge ou un mélange à base de tels gaz absorbant le rayonnement infra-rouge (ci-après désigné par gaz absorbant), tel que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et additionné le cas échéant d'un ou de plusieurs gaz présentant une bonne aptitude au transfert de chaleur convectif (ci-après désigné par gaz additif), tel que l'hélium ou l'hydrogène.

Un tel mélange présente l'avantage, par rapport aux gaz ou mélanges de gaz de trempe traditionnels utilisant des gaz transparents aux rayonnements infra-rouges, comme l'azote, l'hydrogène, et l'hélium, d'absorber de la chaleur à la fois par

10

15

20

25

30

35

7

phénomènes convectif et radiatif, augmentant ainsi le flux de chaleur global extrait d'une charge à refroidir.

On peut éventuellement ajouter à ce mélange, d'autres gaz, ci-après désignés par gaz complémentaire, tel que l'azote, envisagé aussi bien comme simple gaz porteur que dans un rôle plus actif permettant comme on le verra plus loin d'optimiser les propriétés du mélange de gaz comme la densité, la conductivité thermique, la viscosité etc..

Selon un des modes de réalisation de la présente invention, tel qu'illustré en figures 2A et 2B, on propose d'utiliser certains mélanges de gaz tels que définis ci-dessus, qui présentent en outre de meilleurs coefficients de transfert thermique convectif  $(k_H)$  en Watt par mètre carré et par Kelvin que chacun des gaz pris séparément. Comme on l'a vu précédemment en effet, selon un des modes avantageux de mise en œuvre de đe la composition du ajuster l'invention, on va refroidissement de façon à « optimiser » le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement On doit entendre alors individuellement. pris « optimisation » ici le fait de se situer au maximum de la courbe considérée, ou bien plus bas (par exemple pour des mais en tout état de cause de façon à raisons économique) disposer d'un coefficient de transfert convectif qui soit meilleur que chacun des coefficients de transfert convectif de đe refroidissement pris chacun des constituants du gaz individuellement.

Selon un autre mode avantageux de mise en oeuvre de la présente invention, il est proposé d'utiliser un mélange de gaz échéant de qaz additif), cas absorbant (et le complémentaires, dans des qaz éventuellement l'ajout de conditions optimisées de densité telles que l'on peut effectuer une trempe dans des installations de trempe habituellement prévues et optimisées pour fonctionner en présence d'azote. Pour cela, on mélange par exemple au dioxyde de carbone de l'hélium,

10

15

20

25

30

35

pris comme gaz additif, de telle sorte à combiner une optimisation du coefficient de transfert de chaleur par convection et une densité moyenne du mélange qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote. On peut alors utiliser les installations existantes avec des vitesses et puissances de ventilation comparables et les structures de ventilation et de déflection de gaz existantes, sans avoir à apporter de modifications significatives à l'installation.

Ceci présente l'avantage que, dans une installation donnée, optimisée pour une trempe à l'azote, l'utilisateur pourra, en temps normal, quand cela convient aux matériaux envisagés, utiliser l'azote comme gaz de trempe et, seulement dans des cas particuliers des matériaux plus exigeants, i.e quand les conditions spécifiques des pièces ou des aciers à traiter nécessitent des traitements particuliers, utiliser par exemple le mélange de dioxyde de carbone et d'hélium donné en exemple ou encore le mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène également exemplifié ici.

Bien entendu comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, si l'invention a tout particulièrement été illustrée dans ce qui précède à l'aide du  $CO_2$ , d'autres gaz absorbant le rayonnement IR sont également envisageables ici sans sortir à aucun moment du cadre de la présente invention tels les hydrocarbures saturés ou insaturés, CO,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , NO,  $N_2O$ ,  $NO_2$  et leurs mélanges.

De même si l'on a tout particulièrement insisté dans ce qui précède sur un mode avantageux de mise en œuvre de l'invention où l'on va ajuster les concentrations des différents gaz pour obtenir à la fois de bonnes performances de transfert thermique et des conditions de densité proches de l'azote afin de ne pas avoir à modifier de façon significative l'installation, on peut sans sortir du cadre de la présente invention choisir de privilégier les conditions optimum de transfert thermique, quitte à utiliser des mélanges de densité plus éloignée de celle de l'azote, et devoir alors apporter des

10

15

20

25

30

modifications à l'installation, notamment au moteur d'agitation (adoption d'un moteur de puissance nominale différente, ou encore d'un système de variateur de vitesse). Ceci pourrait être par exemple le cas pour un mélange gazeux comportant 90% de CO<sub>2</sub> et 10% d'hydrogène dont la densité est environ 40% plus élevée que celle de l'azote.

La figure 2A représente, pour des pressions de 5, 10 et 20 bars, le coefficient de transfert thermique convectif  $k_{\rm H}$  d'un mélange de  ${\rm CO_2}$  et d'hélium, pour diverses proportions de  ${\rm CO_2}$  dans le mélange. Ainsi, les abscisses donnent le rapport entre la concentration de  ${\rm CO_2}$ ,  ${\rm c(CO_2)}$ , et la concentration totale de  ${\rm CO_2}$  et He,  ${\rm c(CO_2+He)}$ . On s'aperçoit que le coefficient de transfert thermique convectif présente un maximum pour des valeurs de concentration de  ${\rm CO_2}$  comprises entre environ 40 et 70%, en l'occurrence d'environ 650 W/m²/K à 20 bars pour une concentration de l'ordre de 60%. Ainsi, le mélange présente non seulement l'avantage d'avoir une densité voisine de celle de l'azote mais en plus de présenter un coefficient de transfert thermique convectif plus élevé que celui de  ${\rm CO_2}$  pur.

La figure 2B représente des courbes similaires pour des mélanges de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>). On s'aperçoit que l'on a un maximum du coefficient de transfert thermique convectif  $k_H$  pour des valeurs de concentration de CO<sub>2</sub> comprises entre environ 30 à 50%, en l'occurrence d'environ 850  $W/m^2/K$  à 20 bars pour une concentration de l'ordre de 40%. En outre, on note que le coefficient de transfert thermique convectif  $k_H$  est meilleur pour un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène que pour un mélange de CO<sub>2</sub> et d'hélium.

Un autre avantage de l'utilisation d'un tel mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène est que, dans les conditions usuelles de trempe de pièces en acier, il se produit des réactions chimiques endothermiques entre le CO<sub>2</sub> et l'hydrogène, ce qui contribue encore à la rapidité du refroidissement. Par ailleurs, on constate que, en présence de CO<sub>2</sub> le risque

10

15

20

d'explosion lié à l'hydrogène est sensiblement réduit, même s'il se produit une introduction malencontreuse d'oxygène.

La figure 3 illustre le résultat de calculs simulant le refroidissement par transfert convectif d'un cylindre en acier avec divers gaz de refroidissement dans le cas de l'écoulement du mélange parallèlement à la longueur des cylindres (cylindres simulant le cas de pièces allongées). On a représenté des courbes pour l'azote pur (N2), pour un mélange à 60% de CO2 et 40% d'hélium, pour de l'hydrogène pur, et pour un mélange à 40% de CO2 et 60% d'hydrogène. On constate que c'est ce dernier mélange qui donne les meilleurs résultats, c'est-à-dire la plus grande vitesse de refroidissement entre 850 et 500°C. Pour ce dernier mélange, l'amélioration de la vitesse de trempe est de 1'ordre de 20% par rapport à l'hydrogène seul et de l'ordre de 100% par rapport à l'azote seul.

Bien entendu, comme déjà souligné précédemment, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme du métier, notamment en ce qui concerne le choix des gaz, l'optimisation des proportions de chaque gaz, étant entendu que l'on pourra si on le souhaite utiliser des mélanges ternaires tels  $CO_2$ - $H_e$ - $H_2$  et que l'on pourra éventuellement rajouter d'autres gaz, appelés plus haut gaz complémentaires.

10

15

20

25

30

11

### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement comprend un ou plusieurs gaz absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi(s) de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à améliorer le coefficient de transfert convectif par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote.
- refroidissement selon 1a Procédé de 2. caractérisé en ce que le qaz de revendication 1 refroidissement comprend également un gaz additif choisi parmi l'hélium, l'hydrogène ou leurs mélanges.
- 3. Procédé de refroidissement selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le gaz de refroidissement comprend en outre un gaz complémentaire.
- 4. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote.
- 5. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement.
  - 6. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'opération de refroidissement est menée au sein d'une enceinte où sont disposées les pièces à traiter, munie d'un système d'agitation

10

15

20

35

de gaz, et en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit adaptée audit système d'agitation de l'enceinte, sans qu'il soit nécessaire d'y apporter des modifications significatives.

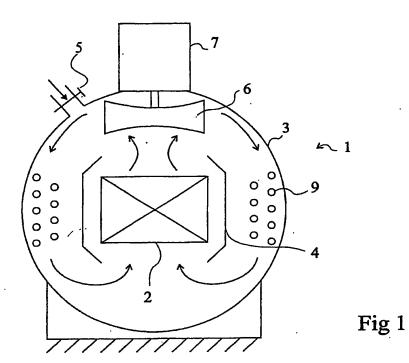
- Procédé de refroidissement selon l'une des 7. revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la composition de façon à du gaz de refroidissement est ajustée également puisse se produire, durant la phase qu'il des réactions chimiques refroidissement des pièces, endothermiques entre le ou un des gaz absorbant et un autre des constituants du gaz de refroidissement.
- 8. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est le CO<sub>2</sub>.
- 9. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est choisi dans le groupe formé des hydrocarbures saturés ou insaturés, de CO,  $\rm H_2O$ ,  $\rm NH_3$ , NO,  $\rm N_2O$ ,  $\rm NO_2$ , et leurs mélanges.
- 10. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en gaz absorbant dans le gaz de refroidissement est comprise entre 5 et 100%, de préférence entre 20 et 80%.
- 25 **11.** Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est un mélange binaire CO<sub>2</sub>-He, dont la teneur en CO<sub>2</sub> est comprise entre 30 et 80 %.
- 12. Procédé de refroidissement selon l'une des 30 revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est un mélange binaire CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, dont la teneur en CO<sub>2</sub> est comprise entre 30 et 60 %.
  - 13. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue une opération de recyclage du gaz de refroidissement après

10

13

usage, apte à re-comprimer le gaz avant une utilisation ultérieure, et le cas échéant également à séparer et/ou épurer pour ainsi récupérer tout ou partie des constituants du gaz de refroidissement.

Utilisation installation đe dans une 14. refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, installation optimisée pour un azote, d'un gaz de refroidissement fonctionnement sous comprenant de 20 à 80% d'un gaz absorbant le rayonnement infrarouge et de 80 à 20% d'hydrogène ou d'hélium ou de leurs mélanges, la composition du gaz de refroidissement étant ajustée pour qu'il ne soit pas nécessaire d'apporter de modifications significatives à l'installation.



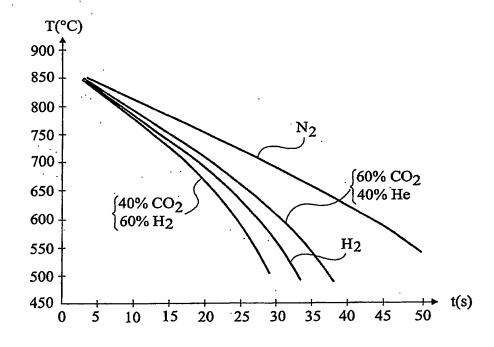
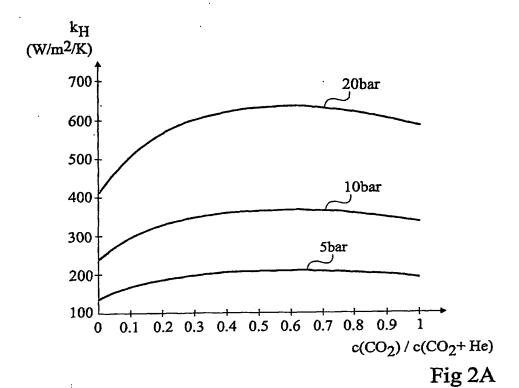


Fig 3



 $k_{H}$  (W/m<sup>2</sup>/K) 900 20bar 800 700 600 10bar 500 400 5bar 300 200 100 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1  $c(CO_2) / c(CO_2 + H_2)$ Fig 2B



# A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C21D1/613

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 211 329 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 5 June 2002 (2002-06-05)	1,2,9,11
X	the whole document EP 1 050 592 A (LINDE TECH GASE GMBH) 8 November 2000 (2000-11-08) cited in the application	1-3,9
X	the whole document  EP 0 869 189 A (LINDE AG) 7 October 1998 (1998-10-07) the whole document	1,2,9
X	EP 0 562 250 A (WUENNING JOACHIM) 29 September 1993 (1993-09-29) claims; example	1-3,9

Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  'E' earlier document but published on or after the international filing date  'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 June 2003	01/07/2003
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Mollet, G



		FC1/FR 03/00055
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Eployeet to ploin No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	WO 02 44430 A (STRATTON PAUL FRANCIS ;BOC GROUP PLC (GB)) 6 June 2002 (2002-06-06) claims	1-3,9
Α	PREISSER F ET AL: "HOCHDRUCK-GASABSCHRECKEN VON EINSATZ- UND VERGUETUNGSSTAEHLEN IN KALTEN KAMMERN" HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 52, no. 5, 1 September 1997 (1997-09-01), pages 264-270, XP000702332 ISSN: 0341-101X	
A	HOFFMANN R ET AL: "MOEGLICHKEITEN UND GRENZEN DER GASABKUEHLUNG" HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 47, no. 2, 1 March 1992 (1992–03–01), pages 112–122, XP000267300 ISSN: 0341–101X	



Information on patent family members

# Interna Par Application No PCT/FR 03/00053

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1211329 A	05-06-2002	US BR CA CN EP	2002104589 A1 0105894 A 2364356 A1 1366083 A 1211329 A2	08-08-2002 17-09-2002 04-06-2002 28-08-2002 05-06-2002
EP 1050592 A	08-11-2000	DE EP	19920297 A1 1050592 A1	09-11-2000 08-11-2000
EP 0869189 A	07-10-1998	DE EP	19709957 A1 0869189 A1	17-09-1998 07-10-1998
EP 0562250 A	29-09-1993	DE AT DE EP JP US	4208485 C1 160382 T 59307686 D1 0562250 A1 6010037 A 5452882 A	11-02-1993 15-12-1997 02-01-1998 29-09-1993 18-01-1994 26-09-1995
WO 0244430 A	06-06-2002	AU WO	2211302 A 0244430 A1	11-06-2002 06-06-2002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C21D1/613

Selon la classification internationale des brevets (CiB) ou à la fols selon la classification nationale et la CiB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C21D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Х	EP 1 211 329 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 5 juin 2002 (2002-06-05) 1e document en entier	1,2,9,11
X	EP 1 050 592 A (LINDE TECH GASE GMBH) 8 novembre 2000 (2000-11-08) cité dans la demande le document en entier	1-3,9
X	EP 0 869 189 A (LINDE AG) 7 octobre 1998 (1998-10-07) 1e document en entier	1,2,9
X	EP 0 562 250 A (WUENNING JOACHIM) 29 septembre 1993 (1993-09-29) revendications; exemple	1-3,9

X Les documents de familles de brevets sont Indiqués en annexe
<ul> <li>*T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</li> <li>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</li> <li>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métler</li> <li>*&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</li> </ul>
Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  01/07/2003
Fonctionnaire autorisé  Mollet, G



Deman Internationale No
PCT/FR 03/00053

		PCI/FR 03	
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages p	ertinents	no. des revendications visées
X	WO 02 44430 A (STRATTON PAUL FRANCIS ;BOC GROUP PLC (GB)) 6 juin 2002 (2002-06-06) revendications		1-3,9
A	PREISSER F ET AL: "HOCHDRUCK-GASABSCHRECKEN VON EINSATZ- UND VERGUETUNGSSTAEHLEN IN KALTEN KAMMERN" HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 52, no. 5,		
	1 septembre 1997 (1997-09-01), pages 264-270, XP000702332 ISSN: 0341-101X		
A	HOFFMANN R ET AL: "MOEGLICHKEITEN UND GRENZEN DER GASABKUEHLUNG" HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 47, no. 2, 1 mars 1992 (1992-03-01), pages 112-122, XP000267300 ISSN: 0341-101X		

Renseignements relatifs aux membres de familles de prevets

Deman Americationale No PCT/FR 03/00053

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) famille de bre		Date de publication
EP 1211329	05-06-2002	CN 1366	894 A 356 A1	08-08-2002 17-09-2002 04-06-2002 28-08-2002 05-06-2002
EP 1050592	08-11-2000		297 A1 592 A1	09-11-2000 08-11-2000
EP 0869189	07-10-1998		957 A1 189 A1	17-09-1998 07-10-1998
EP 0562250	29-09-1993	AT 160 DE 59307 EP 0562 JP 6010	485 C1 382 T 686 D1 250 A1 037 A	11-02-1993 15-12-1997 02-01-1998 29-09-1993 18-01-1994 26-09-1995
WO 0244430	A 06-06-2002		.302 A !430 A1	11-06-2002 06-06-2002